

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-196056

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl. G01R 33/30

G01R 33/31

G01R 33/32

(21)Application number : 2000-392208 (71)Applicant : JEOL LTD

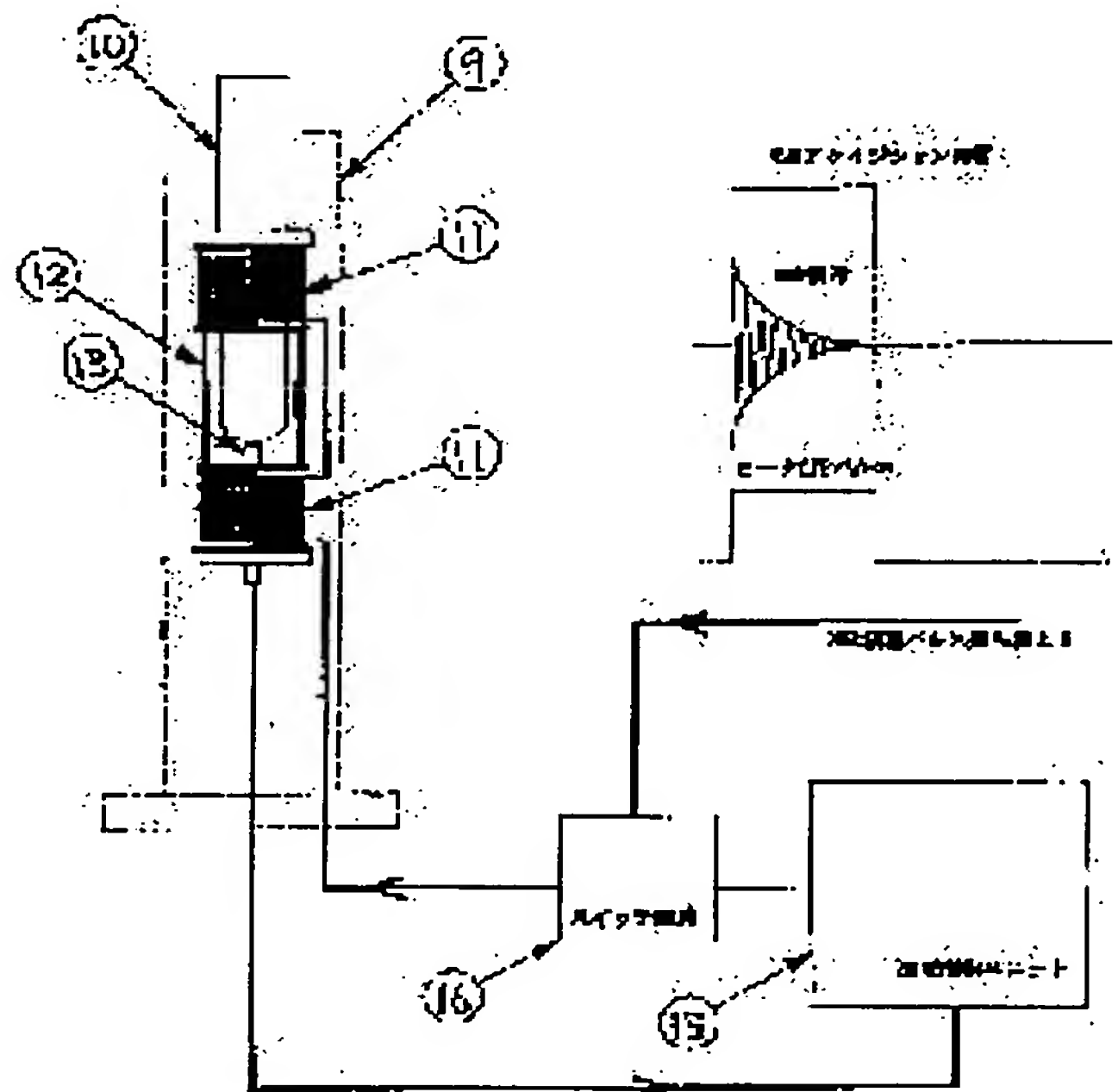
(22)Date of filing : 25.12.2000 (72)Inventor : IKEDA TAKEYOSHI

## (54) HIGH TEMPERATURE NMR PROBE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high temperature NMR probe capable of reducing a temperature gradient between the lower part and the upper part of an NMR sample tube caused in NMR measurement carried out at a high temperature of 500° C or more by using a large-diameter NMR sample tube and a high temperature high pressure NMR sample tube for supercritical fluid and to improve energy efficiency in heating the measurement sample in comparison with a conventional one.

**SOLUTION:** Heating means are arranged just below and above a measurement area, and heat from the heating means is transmitted to a sample coil arranged around a sample for detecting an NMR signal from the sample and to a coil bobbin supporting the



sample coil.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2005

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-196056

(P2002-196056A)

(43)公開日 平成14年7月10日(2002.7.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\*(参考)

G 0 1 R 33/30

G 0 1 N 24/02

5 1 0 A

33/31

5 1 0 F

33/32

24/04

5 1 0 G

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-392208(P2000-392208)

(22)出願日 平成12年12月25日(2000.12.25)

(71)出願人 000004271

日本電子株式会社

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(72)発明者 池田武義

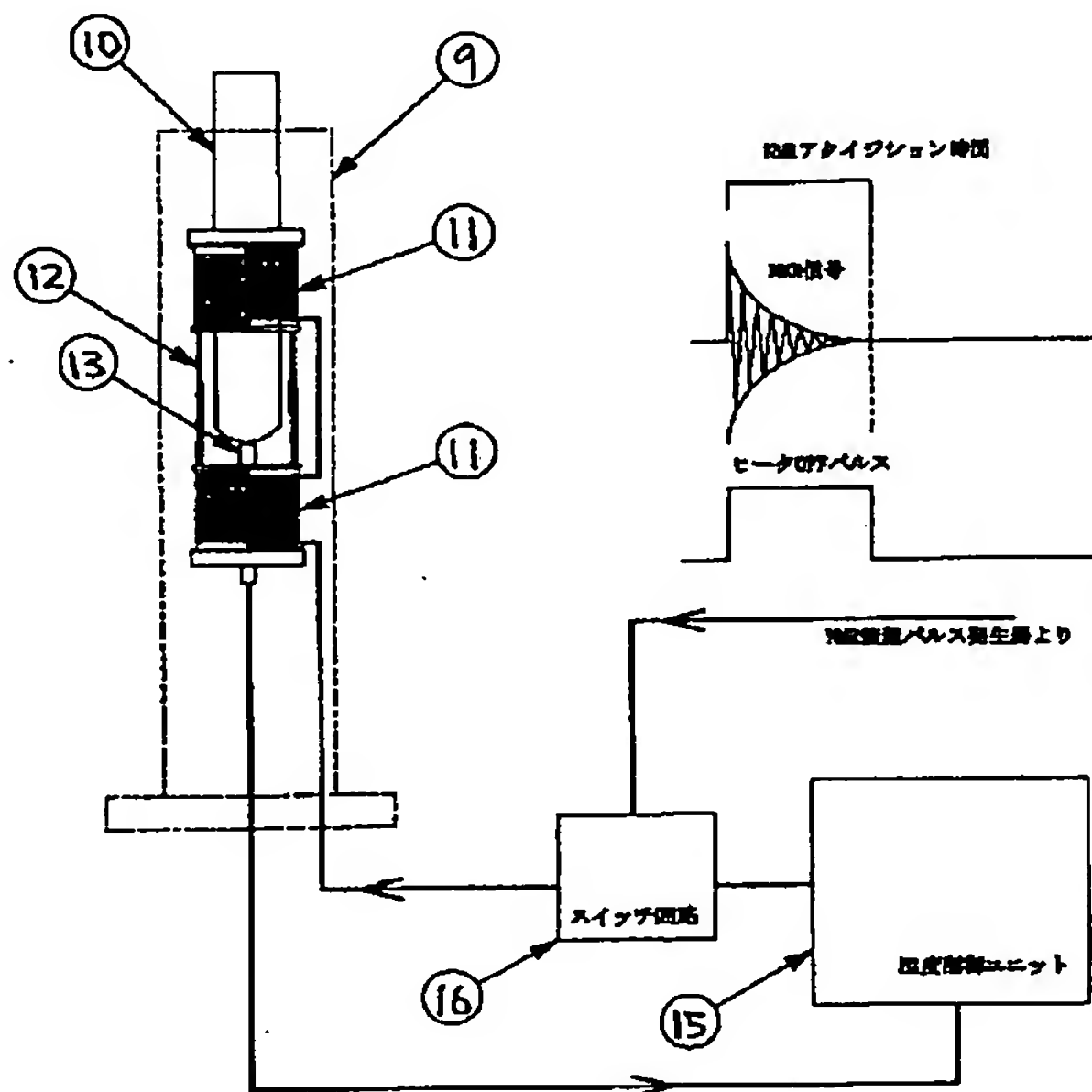
東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号 日本  
電子株式会社内

(54)【発明の名称】 高温用NMRプローブ

(57)【要約】

【課題】大口径NMR試料管や超臨界流体用の高温高圧NMR試料管を用いて500℃以上の高温でNMRを測定する際に発生するNMR試料管の下部と上部の間の温度勾配を従来よりも小さく抑えることができ、また、測定試料を加熱する際のエネルギー効率を従来よりも高めることができる高温用NMRプローブを提供する。

【解決手段】測定領域の直下ならびに測定領域の直上に加熱手段を設け、該加熱手段からの熱を、試料のNMR信号を検出するために試料の周囲に配置されたサンプルコイルおよび該サンプルコイルを支持するコイルボビンに伝えるようにした。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】測定領域の直下ならびに測定領域の直上に加熱手段を設け、該加熱手段からの熱を、試料の NMR 信号を検出するために試料の周囲に配置されたサンプルコイルおよび該サンプルコイルを支持するコイルボビンに伝えるようにしたことを特徴とする高温用 NMR プローブ。

【請求項 2】前記加熱手段はヒーターであることを特徴とする請求項 1 記載の高温用 NMR プローブ。

【請求項 3】前記ヒーターは無誘導巻で巻かれていることを特徴とする請求項 2 記載の高温用 NMR プローブ。

【請求項 4】前記サンプルコイルで試料の NMR 信号を検出している時間帯には、ヒーターへの電力供給を停止するようにしたことを特徴とする請求項 2 または 3 記載の高温用 NMR プローブ。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、高分解能核磁気共鳴（NMR）装置に用いられる高温用 NMR プローブに関する。

**【0002】**

【従来の技術】高温用 NMR プローブは、NMR 装置を用いて物性の研究を行なう際に、無くてはならない重要なアタッチメントである。とりわけ、測定試料の温度を 400℃以上の高温に維持する必要がある超臨界流体の研究分野や、無機材料の研究分野などでは、高温用 NMR プローブは不可欠の要素と言っても過言ではない。

【0003】図 1 に、従来の高温用 NMR プローブの構造を示す。図中 1 は、窒素ガスなどの流体を取り入れる流体取り入れ口である。流体取り入れ口 1 から送り込まれた窒素ガスなどの流体は、高温用 NMR プローブ内に設けられた流路に沿って流れ、NMR 試料管 6 が置かれた位置の上流側に設けられたヒーター 3 によって加熱される。ヒーター 3 には、電源コネクター 2 を介して、外部の図示しない電源から加熱のための電力が供給される。

【0004】加熱された流体を、高温を維持したままの状態 で NMR 試料管 6 の位置まで供給するために、流体の流路は、真空二重管 7 などの断熱手段によって取り囲まれ、外部から断熱された構造になっている。流体の温度は、NMR 試料管 6 の直下に設けられた温度測定点 5 において、熱電対などの温度センサー 4 によって計測され、計測された温度の値に基づいて、ヒーター 3 に供給される電力を制御している。すなわち、流体の温度が予め設定された値よりも低い場合は、ヒーター 3 への電力供給量を増やすようにし、流体の温度が予め設定された値よりも高い場合は、ヒーター 3 への電力供給量を減らすようにする。このように構成することによって、窒素ガスなどの流体を所望の温度に制御することができる。

【0005】加熱された流体は、高温用 NMR プローブ

内の断熱された流路を通して、NMR 試料管 6 に吹き付けられ、NMR 試料管 6 と流体との間の熱交換により、NMR 試料管 6 は高温に加熱される。NMR 試料管 6 の温度を 400℃の高温に維持するためには、加熱された流体を真空二重管 7 等の断熱手段で外界から十分に断熱すると共に、ヒーター 3 として、高電力のものを採用する必要がある。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】ところが、図 1 に示す通り、従来の高温用 NMR プローブは、加熱された流体を NMR 試料管 6 の下部から上部に向けて吹き上げる構造になっているため、NMR 試料管 6 の底部の温度が最も高くなり、NMR 試料管 6 の上部に行くほど温度が低下して、NMR 試料管 6 の高さ方向に温度勾配を生じるという問題があった。このような温度勾配は、流体の設定温度が高くなれば高くなるほど大きくなる。また、口径が 10φ以上の大口径試料管を使用する場合のように、使用される NMR 試料管 6 の外径が太くなれば太くなるほど大きくなるという傾向があり、NMR 試料管内の試料を均一な温度に加熱することを極めて困難にする。

【0007】特に、測定の対象が超臨界流体であるような場合、試料に対して、高温のみならず高圧をも印加する必要があるため、高い圧力に耐えられるようにするために、NMR 試料管の管壁を肉厚に構成する必要がある。その結果、NMR 試料管の外径が太くなり、温度勾配の増大を招く。また、超臨界流体用の NMR 試料管の場合、NMR 試料管の上部には、加圧用の金属製チューブを結合するためのジョイントとホルダーが付属しているため、熱が特に逃げやすくなり、温度勾配の程度が非常に大きくなる。温度勾配が大きくなると、NMR 試料管の下部と上部で異なった性質の超臨界流体が生成し、得られる NMR データが極めて複雑なものになってしまうという問題を生じる。

【0008】また、従来の高温用 NMR プローブは、ヒーターの熱を窒素ガスなどの流体を介して測定試料に伝える方式であるため、窒素ガスポンプなどの大がかりな流体供給設備が必要となる上、流体に与えた熱エネルギーは、ごく一部が測定試料の昇温に利用されているに過ぎず、大部分の熱エネルギーは、流体と共に大気中に捨てられていた。そのため、熱エネルギーのほとんどが無駄になり、非常にエネルギー効率の悪い方式であった。結果的に、測定試料の最高温度を 500℃以上に上げることさえ困難であるという問題があった。

【0009】また、従来の高温用 NMR プローブでは、熱効率が悪いことが原因で、大電力のヒーターが用いられていたため、ヒーターから発生する多量の熱が高温用 NMR プローブの周囲の電子部品に悪影響を及ぼす可能性があった。そこで、その問題を回避するために、断熱と冷却のための厳密な対策が不可欠であった。



【0010】本発明は、上述した点に鑑みてなされたものであり、その目的は、大口径NMR試料管や超臨界流体用の高温高圧NMR試料管を用いて500℃以上の高温でNMRを測定する際に発生するNMR試料管の下部と上部の間の温度勾配を従来よりも小さく抑えることができ、また、測定試料を加熱する際のエネルギー効率を従来よりも高めることができる高温用NMRプローブを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明にかかる高温用NMRプローブは、測定領域の直下ならびに測定領域の直上に加熱手段を設け、該加熱手段からの熱を、試料のNMR信号を検出するために試料の周囲に配置されたサンプルコイルおよび該サンプルコイルを支持するコイルボビンに伝えるようにしたことを特徴としている。

【0012】また、前記加熱手段はヒーターであることを特徴としている。

【0013】また、前記ヒーターは無誘導巻で巻かれていることを特徴としている。

【0014】また、前記サンプルコイルで試料のNMR信号を検出している時間帯には、ヒーターへの電力供給を停止するようにしたことを特徴としている。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。図2は、本発明にかかる高温用NMRプローブの一実施例、図3(a)は、その主要部分を拡大した断面図、図3(b)は、その側面図である。

【0016】図2において、高温用NMRプローブの主要部分8は、NMRを測定する際、図示しない超伝導磁石の孔の奥深くに挿入される必要があるため、円筒状のプローブケース9の上端付近に取り付けられている。

【0017】また、高温用NMRプローブの主要部分8を拡大・図示した図3(a)および図3(b)において、10はNMR試料管である。NMR試料管10の測定領域の直下および直上付近には、白金あるいは白金ロジウムなどの非磁性材料で作られたヒーター線が無誘導巻に巻き付けたヒーターなどの加熱手段11が設けられている。

【0018】ここで、ヒーター線が無誘導巻にしている理由は、ヒーター線を流れる電流から発生する磁場が、図示しない超伝導磁石の均一な静磁場強度分布を乱し、NMRスペクトルの分解能を低下させるのを避けるためである。また、加熱手段11をNMR試料管10の測定領域の直下および直上の2ヶ所に分けて配置した理由は、NMRの測定領域に現れやすい温度勾配をできるだけ小さくするのが主なねらいである。

【0019】NMR試料管10と加熱手段11の狭い間隙には、測定試料が出すNMR信号を検出するためのサ

ンプルコイル12が設けられている。このサンプルコイル12は、例えば熱伝導性の高い金メッキされた銅箔などで作られ、図示しないコイルボビンにより支持されている。また、NMR試料管10の直下には、測定試料近傍の温度を検出するために、熱電対などの温度センサー13が置かれている。また、加熱手段11の周囲には、加熱手段11が設置されている領域全体を外界から断熱するために、石英ガラスなどでできた真空二重管14が置かれている。これらの部品は、従来型の高温用NMRプローブにも基本的に備わっているものである。

【0020】次に、上記のような構造を持った本発明の高温用NMRプローブがどのように動作するかを、図4を用いて説明する。まず、円筒状のプローブケース8内に設けられた上下2つの加熱手段11に対して、温度制御ユニット15から電流（例えば交流電流）が供給され、上下2つの加熱手段11が加熱される。加熱手段11の熱は、加熱手段11のすぐ内側に位置するサンプルコイル12および該サンプルコイル12を支持するコイルボビンに熱伝導により伝達され、サンプルコイル12およびコイルボビンに伝わった熱は、更にNMR試料管10およびNMR試料管10の中の測定試料に対しても、輻射熱として伝わる。

【0021】本発明の高温用NMRプローブの大きな特徴は、測定試料の加熱の仕方を、従来のような窒素ガスなど多量の高温流体を流す大がかりな熱交換方式から、サンプルコイル12および該サンプルコイル12を支持するコイルボビンを介して熱を伝える熱輻射方式に変更した点にある。従って、加熱手段11は、試料近傍を局所的に加熱しているに過ぎないが、加熱のエネルギー効率は従来に較べて極めて高く、用いられる加熱手段11は、電力消費の比較的小さなものでも用が足りる。そして、10φ以上の大口径NMR試料管を用いた場合でも、500℃以上の高温が比較的容易に得られる。また、高温流体の流路が不要になったので、従来は大がかりだった高温用NMRプローブの断熱構造を大幅に簡素化することができ、従来は必要とされた窒素ガスポンプなどの流体供給設備も全く不要になった。

【0022】さて、加熱手段11からの熱によって加熱された測定試料の温度は、NMR試料管10の直下に設けられた熱電対などの温度センサー13によってモニターされる。このモニター結果を、前述の温度制御ユニット15にフィードバックすることにより、測定試料の温度コントロールが行なわれる。

【0023】尚、加熱手段11に電流を流すと、その電流により電氣的・磁氣的な雑音が発生し、その雑音が、サンプルコイル12によってピックアップされる可能性がある。そこで、それを避けるために、本発明では、サンプルコイル12で測定試料のNMR信号を検出している時間帯（NMRアキュジション時間）には、図示しないパルス発生器からパルス信号を発生させて、スイッ

チ回路16にパルス信号を供給し、温度制御ユニット15から加熱手段11に供給される電流が一時的にゼロになるように、スイッチ回路16をオン/オフ制御するように構成した。

【0024】これにより、サンプルコイル12で測定試料のNMR信号を検出している時間帯（NMRアキュジション時間）には、加熱手段11への電力供給が停止されるので、加熱手段11を流れる電流によって発生する雑音がNMR信号の中に混入する事態は避けられる。

【0025】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の高温用NMRプローブによれば、加熱手段からの熱を、サンプルコイルを介した熱伝導によって、測定試料に伝えるようにしたので、加熱のエネルギー効率が高まり、10φ以上の大口径NMR試料管を用いた場合でも、500℃以上の高温が容易に得られるようになった。また、従来は必要だった窒素ガスボンベなどの流体供給設備も全く不要になった。更に、測定領域の直下ならびに測定領域の直上の2ヶ所に分けて加熱手段を設けたので、NMRの測定に必要な範囲の試料の温度勾配を小さくすることができた。更に、加熱手段のヒーター容量が小さくなり、高温流体の流路も不要になったので、従来は大がかりだっ

た高温用NMRプローブの断熱構造を大幅に簡素化することができた。更に、高温用NMRプローブの大きさを小型化できるので、500MHz以上の高磁場NMR装置に対しても、高温用NMRプローブを適用することが容易になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の高温用NMRプローブを示す図である。

【図2】本発明にかかる高温用NMRプローブの一実施例を示す図である。

10 【図3】本発明にかかる高温用NMRプローブの一実施例を示す図である。

【図4】本発明にかかる高温用NMRプローブの一実施例を示す図である。

【符号の説明】

1…流体取り入れ口、2…電源コネクター、3…ヒーター、4…温度センサー、5…温度測定点、6…NMR試料管、7…真空二重管、8…高温用NMRプローブの主要部分、9…プローブケース、10…NMR試料管、11…加熱手段、12…サンプルコイル、13…温度センサー、14…真空二重管、15…温度制御ユニット、16…スイッチ回路。

【図1】

【図2】

【図3】

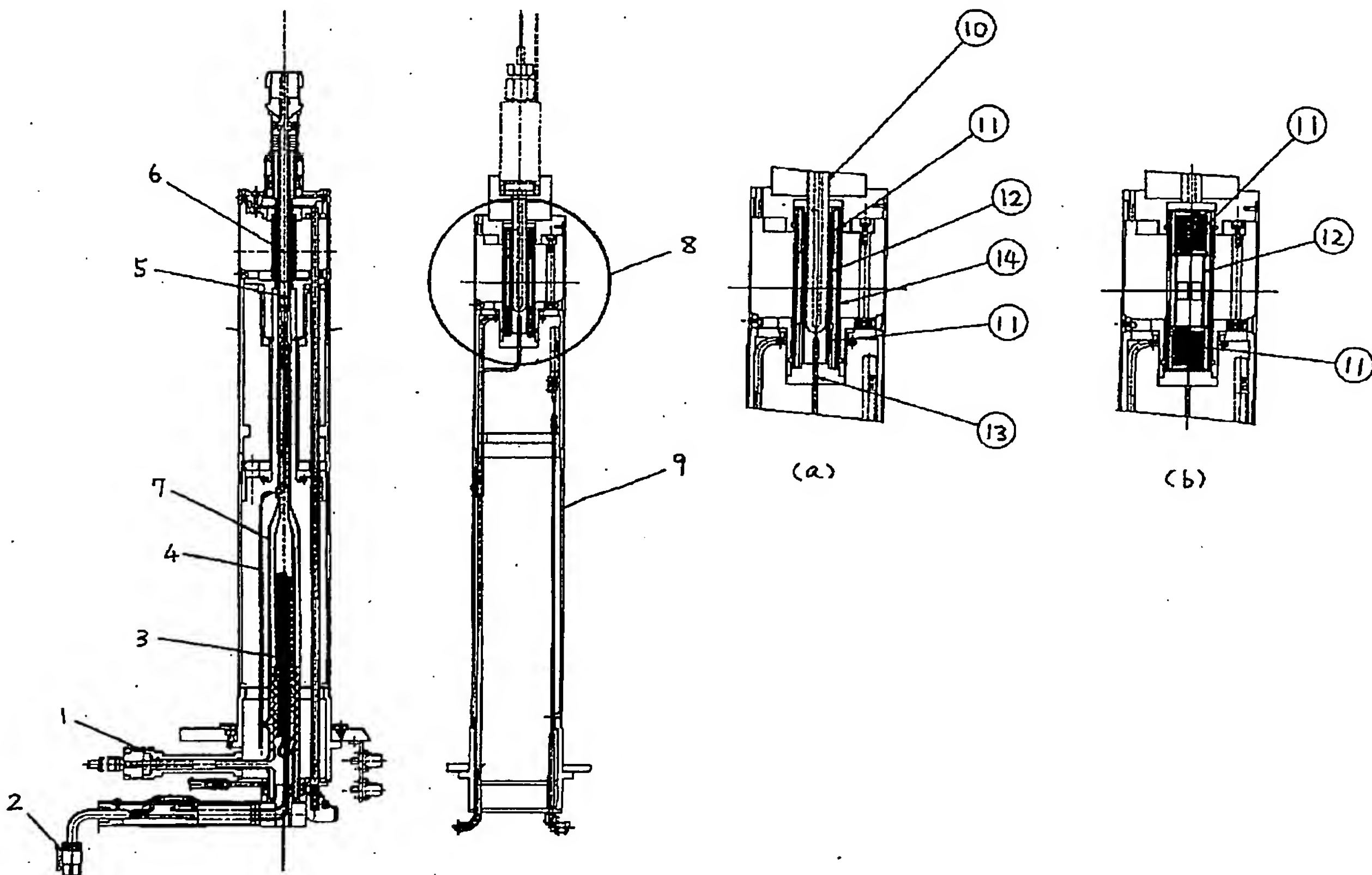


Figure 1 is a schematic diagram of the NMR apparatus. The diagram shows a vertical assembly with components labeled 9 through 16. A dashed box encloses the central part of the assembly. To the right, a graph shows the NMR signal (NMR信号) and the heat-off pulse (ヒータOFFパルス) over time, with the NMR acquisition time (NMRアキュジション時間) indicated. Below the graph, a block diagram shows the control system, including a switch circuit (スイッチ回路) and a temperature control unit (温度制御ユニット).